

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurries, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurries. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverslurries.

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverslurries als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverslurries als Klarlacke und als farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Klarlackierungen, ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Beschichtungen und Kombinationseffektschichten auf den Gebieten der Kraftfahrzeugerstlackierung, Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und Beschichtung oder Imprägnierung von elektrotechnischen Bauteilen, der Lackierung von Möbeln, Fenstern, Türen und Bauwerken im Innen- und Außenbereich.

Unter aktinischer Strahlung ist hier und im Folgenden elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV- Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

Die kombinierte Härtung durch Hitze und aktinische Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet. Demgemäß werden hier und im Folgenden die in Rede stehenden neuen Pulverslurries, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen als Dual-Cure-Pulverslurries, -Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen bezeichnet.

Hier und im Folgenden ist unter einer Kombinationseffektschicht eine Lackierung zu verstehen, die in einer farb- und/oder effektgebenden Beschichtung mindestens zwei Funktionen erfüllt. Funktionen dieser Art sind insbesondere der Schutz vor Korrosion, die Haftvermittlung, die Absorption mechanischer Energie und die Farb- und/oder

5 Effektgebung. Vor allem dient die Kombinationseffektschicht der Absorption mechanischer Energie sowie der Farb- und/oder Effektgebung zugleich; sie erfüllt also die Funktionen einer Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung und einer Basislackierung. Vorzugsweise hat die Kombinationseffektschicht darüber hinaus noch Korrosionsschutzwirkung und/oder haftvermittelnde Wirkung (vgl. Römpf Lexikon
10 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 49 und 51, »Automobil-lacke«).

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurries, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen
15 dimensionsstabile Partikel, enthaltend

- (A) ein Bindemittel, das frei ist von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, enthaltend mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer Ionen bildenden Gruppe im Molekül,
 - (B) mindestens ein blockiertes und/oder teilblockiertes Polyisocyanat und
 - 25 (C) mindestens einen olefinisch ungesättigten Bestandteil, der frei ist von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und im statistischen Mittel mehr als vier mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül enthält;
- 30 sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 101 15 605 A 1 bekannt.

Als Bestandteil (C) können unter anderem die aus der deutschen Patentanmeldung DE 100 41 635 A 1 bekannten Urethan(meth)acrylate, die blockierte Isocyanatgruppen enthalten, verwendet werden. Sie sind herstellbar durch die Umsetzung von freien
35 Isocyanatgruppen enthaltenden Urethan(meth)acrylaten, wie sie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1, Seite 3, Zeilen 18 bis 51, und Seite 4, Zeilen 41 bis 55, bekannt sind, mit üblichen und bekannten Blockierungsmitteln. Für die Herstellung der freie Isocyanatgruppen enthaltenden Urethan(meth)acrylate können nach EP 0 928 800 A 1 unter anderem auch
40 Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit (Meth)Acrylsäure in einem

5 Molverhältnis, dass die Umsetzungsprodukte noch eine Hydroxylgruppe enthalten, verwendet werden.

Vorzugsweise werden aber Bestandteile (C) verwendet, die keine Isocyanatgruppen und/oder blockierte Isocyanatgruppen enthalten.

10

Die bekannten Dual-Cure-Pulverslurries sind einfach herstellbar und weisen ein hervorragendes Applikationsverhalten haben. Sie liefern Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere Beschichtungen, wie Klarlackierungen, ein- oder mehrschichtige farb- und/oder effektgebende Beschichtungen und

15 Kombinationseffektschichten, die ein sehr gutes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil haben. Auf und in komplex geformten dreidimensionalen Substraten haben sie insbesondere im Durchlaufbetrieb auch bei nicht optimaler, insbesondere nicht vollständiger, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung ein sehr gutes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil, insbesondere was die Kratzfestigkeit
20 und die Chemikalienfestigkeit betrifft, so dass die Härtung mit aktinischer Strahlung apparativ und mess- und regeltechnisch vereinfacht und die Prozesszeit verkürzt werden können.

Für ihren Einsatz insbesondere in der Automobilserienlackierung müssen die
25 bekannten Dual-Cure-Pulverslurries stetig weiterentwickelt werden, um den wachsenden Ansprüchen des Marktes zu genügen. Insbesondere muss ihre Stabilität gesteigert werden, und die aus ihnen hergestellten Beschichtungen, insbesondere die Klarlackierungen, müssen hinsichtlich Glanz, Haze, Benetzung, Verlauf, Oberflächenqualität, Freiheit von Oberflächenstörungen wie Kocher, Krater, Risse oder
30 Mikrobläschen, Witterungsstabilität, Chemikalienstabilität, Schwitzwasserbeständigkeit, Haftung, Härte, Flexibilität, Kratzfestigkeit und Steinschlagbeständigkeit stetig weiterentwickelt werden, ohne dass dabei die erreichten Vorteile verloren gehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Dual-Cure-Pulverslurries
35 bereitzustellen, die einfach herstellbar und lagerstabil sind. Die hieraus hergestellten neuen Beschichtungen, insbesondere die neuen Klarlackierungen, sollen hinsichtlich Glanz, Haze, Benetzung, Verlauf, Oberflächenqualität, Freiheit von Oberflächenstörungen wie Kocher, Krater, Risse oder Mikrobläschen, Witterungsstabilität, Chemikalienstabilität, Schwitzwasserbeständigkeit, Haftung, Härte,
40 Flexibilität, Kratzfestigkeit und Steinschlagbeständigkeit ein sehr gutes, ausgewogenes

5 Eigenschaftsprofil aufweisen, ohne dass dabei die bisher erreichten Vorteile verloren gehen.

Dem gemäß wurden die neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverslurries gefunden, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und

10 Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, enthaltend

- (A) mindestens ein Bindemittel, das frei ist von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, enthaltend mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat mit im statistischen Mittel 15 mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer Ionen bildenden Gruppe im Molekül,
- (B) mindestens ein blockiertes und/oder teilblockiertes Polyisocyanat und
- 20 (C) mindestens einen olefinisch ungesättigten Bestandteil, der frei ist von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und im statistischen Mittel mindestens eine mit Pyrazol oder mindestens einem substituierten Pyrazol blockierte Isocyanatgruppe und mindestens zwei mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül enthält, herstellbar durch die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit Pyrazol und/oder mindestens einem substituierten Pyrazol sowie mit mindestens einer 25 Verbindung, enthaltend eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens zwei mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

30

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe der neuen Dual-Cure-Pulverslurries gelöst werden konnte.

35 Vor allem war es überraschend, dass die neuen Dual-Cure-Pulverslurries einfach herstellbar und lagerstabil waren. Die hieraus hergestellten neuen Beschichtungen, insbesondere die neuen Klarlackierungen, wiesen hinsichtlich Glanz, Haze, Benetzung, Verlauf, Oberflächenqualität, Freiheit von Oberflächenstörungen, wie Kocher, Krater, Risse oder Mikrobläschen, Witterungsstabilität, Chemikalienstabilität, 40 Schwitzwasserbeständigkeit, Haftung, Härte, Flexibilität, Kratzfestigkeit und Steinschlagbeständigkeit ein sehr gutes, ausgewogenes Eigenschaftsprofil auf, ohne

5 dass dabei die durch die bekannten Dual-Cure-Pulverslurries erreichten Vorteile verloren gingen.

Insbesondere überraschte die breite Anwendbarkeit der neuen Dual-Cure-Pulverslurries auf den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten. So konnten sie auch
10 als Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Klebschichten und Dichtungen mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften eingesetzt werden.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries enthalten feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „hochviskos“, dass sich die Partikel unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von Pulverslurries im Wesentlichen wie feste Partikel verhalten.

20 Die Partikel sind außerdem dimensionsstabil. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „dimensionsstabil“, dass die Partikel unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von Pulverslurries weder agglomerieren noch in kleinere Partikel zerfallen, sondern auch unter dem Einfluss von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprünglichen Form bewahren.

25

Vorzugsweise sind die neuen Dual-Cure-Pulverslurries frei von organischen Lösemitteln. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, dass sie einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von < 10 Gew.-%, bevorzugt < 5 Gew.-% und besonders bevorzugt < 1 Gew.-% haben. Erfindungsgemäß ist es von ganz
30 besonderem Vorteil, wenn der Restgehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegt.

Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße der festen Partikel bei 0,8 bis 20 µm, und besonders bevorzugt bei 3 bis 15 µm. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der
35 Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d.h., 50% der Partikel haben einen Teilchendurchmesser ≤ dem Medianwert und 50% der Partikel einen Teilchendurchmesser ≥ dem Medianwert.

40 Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries mit Partikeln mit derartigen mittleren Teilchengrößen weisen ein besseres Applikationsverhalten auf und zeigen bei den applizierten Filmstärken von > 30 µm, wie sie derzeitig in der Automobilindustrie bei

- 5 der Endlackierung von Automobilen praktiziert werden, eine - wenn überhaupt - nur geringe Neigung zu Kochern und zum „mudcracking.

Die Teilchengröße findet ihre obere Begrenzung dann, wenn die Partikel aufgrund ihrer Größe beim Einbrennen nicht mehr vollständig verlaufen können, und damit der
10 Filmverlauf negativ beeinflusst wird. In Fällen geringerer Ansprüche an das Aussehen kann sie jedoch auch höher liegen. Als Obergrenze werden 30 µm für sinnvoll erachtet, da ab dieser Teilchengröße mit einer Verstopfung der Sprühdüsen und Förderaggregate der hochempfindlichen Applikationsapparaturen zu rechnen ist.

- 15 Vorzugsweise werden die vorstehend beschriebenen bevorzugten Teilchengrößen auch ohne Zuhilfenahme von zusätzlichen externen Emulgatoren erhalten, wenn die Partikel insgesamt einen Gehalt an Ionen bildenden Gruppen, entsprechend einer mittleren Säurezahl oder Amin-Zahl von 3 bis 56 g KOH/g Festkörper (MEQ-Säure oder –Amin von 0,05 bis 1,0 meq/g Festkörper), vorzugsweise bis 28 (MEQ-Säure oder –Amin: 0,5) und insbesondere bis 17 (MEQ-Säure oder –Amin: 0,3), aufweisen.
20

Es ist von Vorteil, wenn die Ionen bildenden Gruppen ausschließlich oder überwiegend, d.h. zu mehr als 50, insbesondere zu mehr als 70 Mol%, in den nachstehend beschriebenen Bindemitteln (A) vorliegen.

- 25 Es wird vorzugsweise generell ein niedriger Gehalt solcher Gruppen angestrebt, da freie Gruppen dieser Art im gehärteten Lack zurückbleiben und dessen Beständigkeit gegenüber Umweltstoffen und Chemikalien vermindern können. Andererseits muss der Gehalt an solchen Gruppen noch genügend hoch sein, um die gewünschte
30 Stabilisierung zu gewährleisten.

Die Ionen bildenden Gruppen werden mit Hilfe von Neutralisationsmitteln zu 100% oder auch nur zu < 100% teilneutralisiert. Die Menge des Neutralisationsmittels wird in der Weise gewählt, dass der MEQ -Wert der neuen Dual-Cure-Pulverslurry unterhalb
35 1, vorzugsweise unterhalb 0,5 und insbesondere unterhalb 0,3 meq/g Festkörper liegt. Es ist von Vorteil, wenn die Menge des Neutralisationsmittels mindestens einem MEQ-Wert von 0,05 meq/g Festkörper entspricht.

- 40 Als Anionen bildende Gruppen kommen Säuregruppen wie Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen in Betracht. Demgemäß werden als Neutralisationsmittel Basen, wie Alkalimetallhydroxide, Ammoniak oder Amine

5 verwendet. Alkalimetallhydroxide sind nur in beschränktem Maße einsetzbar, da die Alkalimetallionen beim Einbrennen nicht flüchtig sind und durch ihre Unverträglichkeit mit organischen Stoffen den Film trüben und zu Glanzverlusten führen können. Daher sind Ammoniak oder Amine bevorzugt. Im Falle von Aminen werden wasserlösliche
10 tertiäre Amine bevorzugt. Beispiellohaft seien N,N-Dimethylethanamin oder Aminomethylpropanolamin (AMP) genannt.

Als Kationen bildende Gruppen kommen primäre, sekundäre oder tertiäre Amine in Betracht. Demgemäß werden als Neutralisationsmittel insbesondere niedermolekulare organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure verwendet.

15 Für den bevorzugten Einsatz der neuen Dual-Cure-Pulverslurries als Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe oder -Dichtungsmassen werden Säuregruppen als Ionen bildende Gruppen bevorzugt, da die hieraus hergestellten Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen in der Regel eine bessere Resistenz gegen Vergilbung
20 aufweisen als die Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, die aus den neuen Dual-Cure-Pulverslurries auf der Basis von Partikeln mit kationischen Gruppen hergestellt werden.

Doch kationische Partikel mit in Kationen überführbaren Gruppen wie Aminogruppen
25 sind prinzipiell ebenfalls verwendbar, sofern das Einsatzgebiet deren typische Nebeneigenschaften wie ihre Neigung zur Vergilbung verkraftet.

Der erste wesentliche Bestandteil der Partikel der neuen Dual-Cure-Pulverslurries ist mindestens ein, insbesondere ein, Bindemittel (A), das frei von Kohlenstoff-
30 Kohlenstoff-Doppelbindungen ist, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "frei von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen", dass die betreffenden Bindemittel (A) keine oder nur technisch bedingte Spuren solcher Doppelbindungen aufweisen.

35 Das Bindemittel (A) enthält mindestens ein, insbesondere ein, (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) mit im statistischen Mittel mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei
40 Ionen bildende Gruppen im Molekül, oder es besteht hieraus.

5 Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Thiol-, Hydroxyl- und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

Beispiele geeigneter Ionen bildender Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

10 Vorzugsweise weist das (Meth)Acrylatcopolymersat (A) eine Glasübergangstemperatur Tg von -40 bis +80 °C, bevorzugt -20 bis + 50 °C, besonders bevorzugt 0 bis + 30 °C und insbesondere + 5 bis + 25 °C auf.

15 Der Gehalt der (Meth)Acrylatcopolymersate (A) an Hydroxylgruppen kann breit variieren. Die Untergrenze ergibt sich aus der Maßgabe, dass mindestens eine Hydroxylgruppe in den (Meth)Acrylatcopolymersaten (A) enthalten sein muss. Vorzugsweise liegt die Hydroxylzahl bei 50 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250, bevorzugt 100 bis 220, besonders bevorzugt 100 bis 200, ganz besonders bevorzugt 100 bis 180 und insbesondere 100 bis 160 mg KOH/g.

20 20 Die (Meth)Acrylatcopolymersate (A) weisen vorzugsweise eine Säurezahl von 3 bis 70, bevorzugt 3 bis 65, besonders bevorzugt 5 bis 60, ganz besonders bevorzugt 7 bis 55 und insbesondere 10 bis 50 mg KOH/g auf.

25 25 Die (Meth)Acrylatcopolymersate (A) werden durch radikalische Copolymerisation von mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei und insbesondere mindestens vier unterschiedlichen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) hergestellt.

30 Bei einem der Monomeren (a) handelt es sich um ein olefinisch ungesättigtes Monomer (a1), durch das isocyanatreaktive funktionelle Gruppen in die (Meth)Acrylatcopolymersate (A) eingeführt werden. Bei mindestens einem der weiteren Monomeren (a) handelt es sich im wesentlichen um olefinisch ungesättigte Monomere (a2), die keine isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen. Diese Monomeren (a2) können frei von reaktiven funktionellen Gruppen sein oder reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, die mit anderen, komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, ausgenommen Isocyanatgruppen, thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

35 Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a1) sind

- 5 - Hydroxyalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure und Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat oder -ethacrylat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-.
- 10 4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern;
- 15 - olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
- Allylether von Polyolen wie Trimethylolpropanmonoallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Die höherfunktionellen Monomeren (a1) werden im Allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) führen, es sei denn, die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen;
- 25 - Umsetzungsprodukte von alpha,beta-olefinisch Carbonsäuren mit Glycidylestern einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a1) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen;
- Allylamin und Crotylamin;
- 40 - Aminoalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat oder N-Methylaminoethylacrylat;

5

- Formaldehydaddukte von Aminoalkylestern von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren und von alpha,beta-ungesättigten Carbonsäureamiden, wie N-Methylol- und N,N-Dimethylol-aminoethylacrylat, -aminoethylmethacrylat, -acrylamid und -methacrylamid; sowie

10

- Acryloxysilangruppen und Hydroxylgruppen enthaltende olefinisch ungesättigte Monomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Zwischenprodukts mit einer alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, oder ihren Hydroxyalkylestern.

15

Von diesen Monomeren (a1) sind die Hydroxyalkylester, insbesondere die 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylester der Acrylsäure und Methacrylsäure von Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

20

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a2) sind

25

- alpha,beta-olefinisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure-mono(meth)acryloyloxyethyleneester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethyleneester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethyleneester, sowie Vinylbenzoësäure (alle Isomere) und alpha-Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere), insbesondere. Acrylsäure und/oder Methacrylsäure;

30

- Alkyl- und Cycloalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, -phosphonsäuren und -sulfonsäuren, wie (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure-, Ethacrylsäure-, Vinylphosphonsäure- oder Vinylsulfonsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat, -methacrylat, -crotonat, -ethacrylat oder -vinylphosphonat oder vinylsulfonat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure-, Ethacrylsäure-, Vinylphosphonsäure- oder Vinylsulfonsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, -crotonat,

40

- 5 -ethacrylat, -vinylphosphonat oder vinylsulfonat. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder
10 Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropantri(meth)acrylat; oder Pentaerythrittetra(meth)acrylat sowie die analogen Ethacrylate oder Crotonate enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) führen, es sei denn, die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen;
- 15
- Allylether von Alkoholen, wie Allylethylether, Allylpropylether oder Allyl-n-butylether, oder von Polyolen, wie Ethylenglykoldiallylether, Trimethylolpropantriallylether oder Pentaerythrittetraallyläther. Hinsichtlich der höherfunktionellen Allylether (a2) gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß;
- 20
- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- 25
- Amide von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;
- 30
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere, wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 35
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol und Vinyltoluol, und Diphenylethylen oder Stilben;
- 40
- Nitrile, wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

5

- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und

10

- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

15

Generell gilt, dass die Monomeren (a1) und (a2) so ausgewählt werden, dass das Eigenschaftsprofil der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatmonomeren (a1) und (a2) bestimmt wird, wobei die Monomeren (a1) und/oder (a2), die anderen Monomerklassen entstammen, dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit und gezielt variieren. Dabei werden die Monomeren (a) so ausgewählt, dass sich die vorstehend beschriebenen Glasübergangstemperaturen Tg sowie die Hydroxylzahlen und Säurezahlen einstellen.

Die Auswahl der Monomeren (a) kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen von Polyacrylatharzen näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{n=1}^x \frac{W_n}{T_{g,n}}$$

5 Tg = Glasübergangstemperatur des (Meth)Acrylatcopolymerisats
W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
Tg_n = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer
x = Anzahl der verschiedenen Monomeren

10 Methodisch gesehen weist die Copolymerisation keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der Methoden und Vorrichtungen, wie sie üblicherweise für die radikalische Copolymerisation in Lösung oder in Masse in der Gegenwart eines radikalischen Initiators angewandt werden.

15 Als Beispiele für einsetzbare radikalische Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonate; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azoinitiatoren, 20 beispielsweise Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Es können auch Kombinationen der vorstehend beschriebenen Initiatoren eingesetzt werden. Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6, 25 beschrieben.

In den organischen Lösungen oder in Masse werden dann die Monomeren (a) mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Reaktionstemperaturen, die vorzugsweise unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils 30 eingesetzten Monomeren (a) liegen, copolymerisiert.

Beispiele organischer Lösemittel werden in »Paints, Coatings and Solvents«, Dieter Stoye und Werner Freitag (Editoren), Wiley-VCH, 2. Auflage, 1998, Seiten 327 bis 349, beschrieben.

35 Es ist bevorzugt, dass mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im Allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der 40 Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe

5 wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1 bis 6 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere (a) im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. „Im wesentlichen vollständig umgesetzt“ soll bedeuten, dass vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, dass es aber auch möglich ist, dass ein geringer Restmonomerengehalt
10 von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder
15 Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 1 071 241 B 1, den Patentanmeldungen EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

20 Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung ist das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) keinerlei Beschränkungen unterworfen. Vorteilhafterweise wird aber die Copolymerisation so geführt, dass eine Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn, gemessen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard, von ≤ 4 , bevorzugt ≤ 2 und insbesondere $\leq 1,5$ sowie in 25 einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ resultiert.

Der Gehalt der Partikel der neuen Dual-Cure-Pulverslurries an den vorstehend beschriebenen Bindemitteln (A) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Wesentlich ist hierbei die Funktionalität des Bindemittels
30 (A) hinsichtlich der thermischen Vernetzung, d. h., die Anzahl der in dem Bindemittelgemisch (A) enthaltenen isocyanatreaktiven Gruppen. Der Fachmann kann daher den Gehalt aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls mit Hilfe einfacher orientierender Versuche leicht ermitteln. Vorzugsweise liegt der Gehalt, bezogen auf den Festkörper der neuen Dual-Cure-Pulverslurry, bei 10 bis 80,
35 bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. .

Unter "Festkörper" wird hier und im Folgenden die Summe der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) sowie der nachstehend beschriebenen Bestandteile
40 (B) und (C) sowie ggf. (D) verstanden, die nach der Applikation und Härtung der neuen

- 5 Dual-Cure-Pulverslurries die betreffenden Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen aufbauen.

Die Partikel der neuen Dual-Cure-Pulverslurries enthalten außerdem mindestens ein blockiertes und/oder teilblockiertes, insbesondere mindestens ein blockiertes, 10 Polyisocyanat (B). Hier und im folgenden werden unter teilblockierten Polyisocyanaten (B) Polyisocyanate verstanden, deren freien Isocyanatgruppen nicht zu 100 Mol% mit den nachstehend beschriebenen Blockierungsmitteln blockiert sind.

Als blockierte Polyisocyanate (B) können alle blockierte Polyisocyanate angewandt 15 werden, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 196 17 086 A 1, DE 196 31 269 A 1 oder DE 199 14 896 A 1 in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 004 571 A 1 oder EP 0 582 051 A 1 oder in dem amerikanischen Patent US 4,444,954 A beschrieben werden.

20 Vorzugsweise werden indes blockierte und/oder teilblockierte, insbesondere blockierte, Polyisocyanate (B) verwendet, die mindestens ein weiches, flexibilisierendes Segment im Molekül aufweisen, das als Bestandteil oder Baustein dreidimensionaler polymerer Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigt.

25 Die weichen, flexibilisierenden Segmente sind zweibindige organische Reste.

Beispiele geeigneter weicher, flexibilisierender, zweibindiger organischer Reste sind substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Alkandiyl-Reste mit 4 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 und 30 insbesondere 6 Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten können.

Beispiele gut geeigneter linearer Alkandiyl-Reste sind sind Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-35 1,10-diyl, Undecan-1,11-diyl Dodecan-1,12-diyl, Tridecan-1,13-diyl, Tetradecan-1,14-diyl, Pentadecan-1,15-diyl, Hexadecan-1,16-diyl, Heptadecan-1,17-diyl, Octadecan-1,18-diyl, Nonadecan-1,19-diyl oder Eicosan-1,20-diyl, bevorzugt Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, insbesondere Hexamethylen.

- 5 Beispiele gut geeigneter Alkandiyyl-Reste, die in der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten, sind 2-Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-bis(non-9-yl), Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methyl), Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder -1,3-bis(eth-2-yl), Cyclohexan-1,3-bis(prop-3-yl) oder Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(but-4-yl).
- 10 Weitere Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste sind zweiwertige Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $\text{-(CO-(CHR}^1\text{)}_m\text{-CH}_2\text{-O-)}$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R¹ = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome.
- 15 Weitere Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste sind zweiwertige lineare Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherreste haben die allgemeine Formel $\text{(-O-(CHR}^2\text{)}_o\text{-)}_p\text{O-}$, wobei der Substituent R² = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherreste, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten, genannt.
- 20 25 Des weiteren kommen auch lineare zweibindige Siloxanereste, wie sie beispielsweise in Siliconkautschuken vorliegen, hydrierte Polybutadien- oder Polyisoprenreste, statistische oder alternierende Butadien-Isopren-Copolymerisatreste oder Butadien-Isopren-Pfropfmischpolymerisatreste, die noch Styrol einpolymerisiert enthalten können, sowie Ethylen-Propylen-Dienreste in Betracht.
- 30 Als Substituenten kommen alle organischen funktionellen Gruppen in Betracht, welche im Wesentlichen inert sind, d. h., dass sie keine Reaktionen mit den Bestandteilen der neuen Dual-Cure-Pulverslurries eingehen.
- 35 Beispiele geeigneter inerter organischer Reste sind Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen, Halogenatome, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Alkoxygruppen.

- 5 Von den vorstehend beschriebenen zweibindigen organischen Resten sind die Alkandiyl- Reste, die keine cyclischen Gruppen in der Kohlenstoffkette enthalten, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

In den blockierten oder teilblockierten Polyisocyanaten (B) kann nur eine Art der
10 vorstehend beschriebenen weichen, flexibilisierenden, zweibindigen organischen Reste vorliegen. Es können aber auch mindestens zwei unterschiedliche zweibindige organische Reste verwendet werden.

Beispiele gut geeigneter Polyisocyanate, die zur Herstellung der blockierten oder
15 teilblockierten Polyisocyanate (B) geeignet sind, sind acyclische aliphatische Diisocyanate wie Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder acyclische aliphatische Diisocyanate, die eine cyclische Gruppen in ihrer Kohlenstoffkette enthalten, wie
20 Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan. Letztere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aufgrund ihrer beiden ausschließlich an Alkylgruppen gebundenen Isocyanatgruppen trotz ihrer cyclischen Gruppen zu den acyclischen aliphatischen Diisocyanaten zu zählen.

30 Von diesen acyclischen aliphatischen Diisocyanaten sind diejenigen von besonderem Vorteil, die keine cyclischen Gruppen in ihrer Kohlenstoffkette enthalten. Von diesen ist wiederum Hexamethylendiisocyanat ganz besonders vorteilhaft und wird deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

35 Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate, die zur Herstellung von blockierten Polyisocyanaten (B) geeignet sind, sind die Oligomeren der vorstehend genannten Diisocyanate, insbesondere von Hexamethylendiisocyanat, die Isocyanurat-, Harnstoff-, Urethan-, Biuret-, Uretidion-, Iminooxadiazindion, Carbodiimid- und/oder
40 Allophanatgruppen enthalten. Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren sind aus den Patentanmeldungen und Patenten CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A,

- 5 EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A 1, US 5,290,902 A 1, EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1, DE 100 05 228 A 1 oder EP 0 531 820 A 1 bekannt.
- 10 Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A 1 beschrieben werden, oder die an ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder Blockierung desaktivierten Polyisocyanatpartikel gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP 0 922 720 A 1, EP 1 013 690 A 1 und EP 1 029 879 A 1 in Betracht.
- 15 Desweiteren kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 617 A 1 beschriebenen Addukte von Polyisocyanaten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthaltenden Dioxanen, Dioxolanen und Oxazolidinen, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten, als Polyisocyanate in Betracht.
- 20 Beispiele für geeignete Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten und/oder teilblockierten Polyisocyanate (B) sind die aus der US-Patentschrift US 4,444,954 A oder US 5,972,189 A bekannten Blockierungsmittel, wie
- 25 i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoësäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- 30 ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- 35 iii) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonopropylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, 2-(Hydroxyethoxy)phenol, 2-(Hydroxypropoxy)phenol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol,

- 5 Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-
Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- 10 iv) Mercaptane wie Butylmercantan, Hexylmercantan, t-Butylmercantan, t-
Dodecylmercantan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol
oder Ethylthiophenol;
- 15 v) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid,
Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- 20 vi) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- vii) Amine wie Diphenylamin, Phenylnaphthylamin, Xylydin, N-Phenylxylydin,
Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 25 viii) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- ix) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff
oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 30 x) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xi) Imine wie Ethylenimin;
- xii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim,
Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim
oder Chlorohexanonoxime;
- 35 xiii) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xiv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder
Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xv) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie

5 xvi) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und
Triazole, Dimethylpyrazol und Succinimid oder Butyldiglykol und
Trimethylolpropan.

Der Gehalt der Partikel der neuen Dual-Cure-Pulverslurries an blockierten und/oder
10 teilblockierten Polyisocyanaten (B) kann breit variieren und richtet sich vor allem nach
der Funktionalität der Bindemittelgemische (A) bezüglich der thermischen Härtung, d.
h. der Anzahl der hierin enthaltenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen. Der
Fachmann kann daher im Einzelfall den optimalen Gehalt anhand seines allgemeinen
15 Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche leicht
ermitteln. Vorzugsweise liegt der Gehalt an blockierten und/oder teilblockierten
Polyisocyanaten (B), jeweils bezogen auf den Festkörper der neuen Dual-Cure-
Pulverslurries, bei 10 bis 70, bevorzugt 10 bis 65, besonders bevorzugt 10 bis 60 und
insbesondere 10 bis 50 Gew.-%.

20 Außerdem enthalten die Partikel der neuen Dual-Cure-Pulverslurries mindestens
einen, insbesondere einen, olefinisch ungesättigten Bestandteil (C).

Der olefinisch ungesättigte Bestandteil (C) ist bis auf ggf. vorhandene technisch
bedingte Spuren frei von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen. Er enthält im
25 statistischen Mittel mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, mit aktinischer
Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen bewirken nach ihrer Aktivierung mit
aktinischer Strahlung die Dimerisierung, Oligomerisierung oder die Polymerisation der
30 betreffenden olefinisch ungesättigten Gruppen.

Gut geeignete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegen beispielsweise in
(Meth)Acryloyl-, Ethacryloyl-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-,
Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-,
35 Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-,
Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-,
Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder
Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acryloylgruppen, insbesondere
Acryloylgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz
40 besonders bevorzugt verwendet.

- 5 Außerdem enthalten die olefinisch ungesättigten Bestandteile (C) im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, mit Pyrazol und/oder mindestens einem, insbesondere einem, substituierten Pyrazol, vorzugsweise einem Dialkylpyrazol, bevorzugt einem Dimethylpyrazol und insbesondere 3,5-Dimethylpyrazol, blockierte Isocyanatgruppen.
- 10 Des Weiteren enthalten sie im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen im Molekül.
- 15 Darüber hinaus können sie noch mindestens eine hydrophile Gruppe enthalten. Beispiele geeigneter hydrophiler Gruppen sind die vorstehend beschriebenen potenziell ionischen Gruppen, insbesondere die Anionen bildenden Säuregruppen.
- 20 Sie sind herstellbar durch Umsetzung mindestens eines, insbesondere eines, der vorstehend beschriebenen Polyisocyanate mit Pyrazol und/oder mindestens einem, insbesondere einem, substituierten Pyrazol, vorzugsweise einem Dialkylpyrazol, bevorzugt einem Dimethylpyrazol und insbesondere 3,5-Dimethylpyrazol, sowie mindestens einer Verbindung, enthaltend im Molekül eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.
- 25 Beispiele geeigneter Verbindungen, enthaltend eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens zwei mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen sind die vorstehend beschriebenen Monomeren (a1), Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Glyzerin-di(meth)acrylat, Pentaerythrit-tri(meth)acrylat und Dipentaerythritpenta(meth)acrylat.
- 30 Das Molverhältnis von Blockierungsmittel zu Verbindung wird so gewählt, dass die resultierenden Bestandteile (C) die erforderliche Anzahl von blockierten Isocyanatgruppen und Gruppen mit olefinisch ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten.
- 35 Gegebenenfalls können die Polyisocyanate noch mit mindestens einer Verbindung umgesetzt werden, die mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe, insbesondere eine Hydroxylgruppe, und mindestens eine, insbesondere eine, der

5 vorstehend beschriebenen hydrophilen Gruppen, vorzugsweise eine Säuregruppe, insbesondere eine Carboxylgruppe, enthalten. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind Hydroxyessigsäure und Dimethylolpropionsäure.

Umsetzung der Polyisocyanate mit den Blockierungsmitteln und den Verbindungen
10 sowie gegebenenfalls den hydrophile Gruppen enthaltenden Verbindungen wird solange durchgeführt, bis in den resultierenden Bestandteilen (C) keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind.

Der Gehalt der Partikel der neuen Dual-Cure-Pulverslurries an den olefinisch
15 ungesättigten Bestandteilen (C) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Vernetzungsdichte, die bei den aus den neuen Dual-Cure-Pulverslurriesn hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen eingestellt werden soll. Vorzugsweise liegt der Gehalt, jeweils bezogen auf den Festkörper der neuen Dual-Cure-
20 Pulverslurries, bei 5 bis 60, bevorzugt 5 bis 55 und insbesondere 5 bis 50 Gew.-%.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries können darüber hinaus noch mindestens einen Zusatzstoff (D) enthalten.

25 So können die neuen Dual-Cure-Pulverslurries pigmentiert und/oder gefüllt und/oder gefärbt sein.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Partikel der neuen pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurries mindestens ein Pigment und/oder mindestens 30 einen Füllstoff (D); d.h., die Gesamtmenge der eingesetzten Pigmente und/oder Füllstoffe (D) befinden sich in den Partikeln.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die neuen pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurries pigmentfreie Partikel und mindestens ein pulverförmiges 35 Pigment (D) und/oder mindestens ein pulverförmiger Füllstoff (D); d.h., alle Pigmente liegen als separate feste Phase vor. Für deren Teilchengröße gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform enthalten die neuen pigmentierten Dual-
40 Cure-Pulverslurries Partikel, die einen Teil der eingesetzten Pigmente und/oder Füllstoffe (D) enthalten, wogegen der andere Teil der Pigmente und/oder Füllstoffe (D)

5 als separate feste Phase vorliegt. Hierbei kann es sich bei dem in den Partikeln vorliegenden Anteil um die Hauptmenge, d.h. um mehr als 50% der eingesetzten Pigmente und/oder Füllstoffe (D) handeln. Es können sich indes auch weniger als 50% in den Partikeln befinden. Hinsichtlich der Teilchengrößen gilt das vorstehend Gesagte auch hier sinngemäß.

10

Welcher Variante der neuen pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurries der Vorzug gegeben wird, richtet sich insbesondere nach der Natur der Pigmente und/oder Füllstoffe (D) sowie nach dem Verfahren, mit dem die jeweilige neue pigmentierte Dual-Cure-Pulverslurry hergestellt wird. In den meisten Fällen bietet die erste 15 bevorzugte Ausführungsform besondere Vorteile, weswegen sie besonders bevorzugt ist.

Geeignete Pigmente (D) sind farb- und/oder effektgebende, elektrisch leitfähige, magnetisch abschirmende und/oder fluoreszierende Pigmente oder Metallpulver. Die 20 Pigmente (D) können organischer oder anorganischer Natur sein.

Beispiele geeigneter Effektpigmente (D) sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische 25 Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis 30 »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

35 Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, 40 Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun,

- 5 Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (D) sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente,

- 10 Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

- 15 Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite 567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-
20 Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende Pigmente (D) zu (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

- 25 Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente (D) sind Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente (D) sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

- 30 Beispiele für geeignete Metallpulver (D) sind Pulver aus Metallen und Metallegierungen, wie Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

- Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (D) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Polyamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

- 5 Es ist von Vorteil, Gemische von plättchenförmigen anorganischen Füllstoffen (D) wie Talk oder Glimmer und nichtplättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Kreide, Dolomit Calciumsulfate, oder Bariumsulfat zu verwenden, weil hierdurch die Viskosität und das Fließverhalten sehr gut eingestellt werden kann.
- 10 Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (D) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, insbesondere aber Nanopartikel auf dieser Basis. Diese transparenten Füllstoffe können auch in den nicht pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, wie Klarlacken, vorhanden sein.
- 15 Der Anteil der Pigmente und/oder Füllstoffe (D) an den erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten neuen Dual-Cure-Pulverslurries kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem einzustellenden Effekt und/oder dem Deckvermögen der jeweils verwendeten Pigmente und/oder Füllstoffe (D). Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,5 bis 80,
- 20 bevorzugt 0,8 bis 75, besonders bevorzugt 1,0 bis 70, ganz besonders bevorzugt 1,2 bis 65 und insbesondere 1,3 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt der neuen Dual-Cure-Pulverslurry.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries können zusätzlich zu den Pigmenten und/oder
25 Füllstoffen (D) oder anstelle von diesen molekulardispers verteilte Farbstoffe (D) enthalten.

Diese molekulardispers verteilten Farbstoffe (D) können dabei entweder in den Partikeln oder in der kontinuierlichen, d.h. wässrigen, Phase der neuen Dual-Cure-
30 Pulverslurries vorhanden sein.

Sie können indes auch in den Partikeln und in der kontinuierlichen Phase vorliegen. Hierbei kann es sich bei dem in den Partikeln vorliegenden Anteil um die Hauptmenge, d.h. um mehr als 50% der eingesetzten organischen Farbstoffe (D) handeln. Es
35 können sich indes auch weniger als 50% in den Partikeln befinden. Die Verteilung der organischen Farbstoffe (D) zwischen den Phasen kann dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, das aus der Löslichkeit der organischen Farbstoffe (D) in den Phasen resultiert. Die Verteilung kann aber auch weit von dem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt liegen.

- 5 Geeignet sind alle organischen Farbstoffe (D), die in den neuen Dual-Cure-Pulverslurries im vorstehend geschilderten Sinne löslich sind. Gut geeignet sind lichtechte organische Farbstoffe. Besonders gut geeignet sind lichtechte organische Farbstoffe (D) mit einer geringen oder nicht vorhandenen Neigung zur Migration aus den aus den neuen Dual-Cure-Pulverslurries hergestellten Beschichtungen,
- 10 Klebschichten und Dichtungen. Die Migrationsneigung kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens abschätzen und/oder mit Hilfe einfacher orientierender Vorversuche beispielsweise im Rahmen von Tönversuchen ermitteln.

Der Gehalt der neuen Dual-Cure-Pulverslurries an den molekulardispers verteilten 15 organischen Farbstoffen (D) kann außerordentlich breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Farbe und dem Bunton, der eingestellt werden soll, sowie nach der Menge der gegebenenfalls vorhandenen Pigmenten und/oder Füllstoffen (D).

Zusatzstoffe (D), die je nach ihren physikalisch chemischen Eigenschaften und ihren 20 Wirkungen in den Partikeln und/oder der kontinuierlichen Phase der pigmentierten, gefüllten und/oder gefärbten und der nicht pigmentierten, gefüllten und/oder gefärbten neuen Dual-Cure-Pulverslurries vorhanden sein können, sind

- zusätzliche Vernetzungsmittel, wie Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in 25 Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, „Aminoharze“, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 30 710 542 A oder EP 0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden; Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise 35 in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A oder US 3,781,379 A beschrieben werden; von den blockierten Polyisocyanaten (B) verschiedene blockierte Polyisocyanate und/oder 40 Tris(alkoxycarbonylamino)-triazine, wie sie aus den Patentschriften US

5 4,939,213 A, US 5,084,541 A, US 5,288,865 A oder EP 0 604 922 A bekannt
sind;

- sonstige strahlenhärtbare, von den olefinisch ungesättigten Bestandteilen (C) verschiedene Bestandteile, wie (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, verschiedene Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate;
- zusätzliche übliche und bekannte Bindemittel, die von den erfindungsgemäß zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) verschieden sind, wie oligomere und polymere, thermisch härtbare, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, insbesondere die in der Patentschrift DE 197 36 535 A 1 beschriebenen; Polyester; die in den Patentschriften DE 40 09 858 A 1 oder DE 44 37 535 A 1 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester; Polylactone; Polycarbonate; Polyether; Epoxidharz-Amin-Addukte; (Meth)Acrylatdiole; partiell verseifte Polyvinylester; Polyurethane und acrylierte Polyurethane, insbesondere die in den Patentanmeldungen EP 0 521 928 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 730 613 A 1 oder DE 44 37 535 A 1 beschriebenen; oder Polyharnstoffe;
- lacktypische Additive, wie thermisch härtbare Reaktiverdünner (vgl. die deutschen Patentanmeldungen DE 198 09 643 A 1, DE 198 40 605 A 1 oder DE 198 05 421 A 1), UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren, Katalysatoren für die Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuern Additive, wie ionische und/oder nichtionische Verdicker; oder Flammenschutzmittel; Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries enthalten in der kontinuierlichen Phase vorzugsweise nichtionische und ionische Verdicker (D). Hierdurch wird der Neigung der vergleichsweise großen festen und/oder hochviskosen Partikel zur Sedimentation wirksam begegnet.

5

Beispiele nichtionischer Verdicker (D) sind Hydroxyethylcellulose und Polyvinylalkohole.

So genannte nichtionische Assoziativ-Verdicker (D) sind in vielfältiger Auswahl ebenfalls am Markt verfügbar. Sie bestehen in der Regel aus wasserverdünnbaren Polyurethanen, die Reaktionsprodukte von wasserlöslichen Polyetherdiolen, aliphatischen Diisocyanaten und monofunktionellen hydroxylischen Verbindungen mit organophilem Rest sind.

Ebenfalls kommerziell erhältlich sind ionische Verdicker (D). Diese enthalten üblicherweise anionische Gruppen und basieren insbesondere auf speziellen Polyacrylatharzen mit Säuregruppen, die teilweise oder vollständig neutralisiert sein können.

Beispiele geeigneter Verdicker (D) sind aus dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 31 bis 65, oder aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 08 018 A 1, Seite 12, Zeile 44, bis Seite 14, Zeile 65, DE 198 41 842 A 1 oder 198 35 296 A 1 bekannt.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries können beide der vorstehend beschriebenen Verdicker-Typen (D) enthalten. Die Menge der zuzusetzenden Verdicker und das Verhältnis von ionischem zu nichtionischem Verdicker richtet sich nach der gewünschten Viskosität der erfindungsgemäß Slurry, die wiederum von der benötigten Absetzstabilität und den speziellen Bedürfnissen der Spritzapplikation vorgegeben werden. Der Fachmann kann daher die Menge der Verdicker und das Verhältnis der Verdicker-Typen zueinander anhand einfacher Überlegungen gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Vorversuchen ermitteln.

Vorzugsweise wird ein Viskositätsbereich von 50 bis 1.500 mPas bei einer Scherrate von 1.000 s⁻¹ und von 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von 10 s⁻¹ sowie von 180 bis 12.000 mPas bei einer Scherrate von 1 s⁻¹ eingestellt.

Dieses als „strukturviskos“ bekannte Viskositätsverhalten beschreibt einen Zustand, der einerseits den Bedürfnissen der Spritzapplikation und andererseits auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absetzstabilität Rechnung trägt: Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen der neuen Dual-Cure-Pulverslurries in

5 der Ringleitung der Lackieranlage und beim Versprühen, nehmen die neuen Dual-Cure-Pulverslurries einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an und gewährleistet auf diese Weise, dass die nach der Applikation auf den zu beschichtenden, zu verklebenden und/oder abzudichtenden Substraten befindlichen
10 Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe oder -Dichtungsmassen eine verringerte Neigung zum Ablaufen an senkrechten Flächen („Läuferbildung“) zeigen. In gleicher Weise führt die höhere Viskosität im unbewegten Zustand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, dass ein Absetzen der festen und/hochviskosen Partikel größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühren der während der Lagerzeit nur schwach abgesetzten
15 neuen Dual-Cure-Pulverslurries gewährleistet ist.

Für die Verwendbarkeit der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (D) ist es wesentlich, dass sie die Glasübergangstemperatur Tg oder die Mindestfilmbildetemperatur (MTF) (vgl. Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme
20 Verlag, Stuttgart, New York, 1998, S. 391, »Mindestfilmbildetemperatur«) der Partikel der neuen Dual-Cure-Pulverslurries nicht so weit erniedrigen, dass sie koagulieren.

Der Festkörpergehalt der neuen Dual-Cure-Pulverslurries kann sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 10 bis 80, bevorzugt 12 bis 75, besonders bevorzugt
25 14 bis 70, ganz besonders bevorzugt 16 bis 65 und insbesondere 18 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die neue Dual-Cure-Pulverslurry.

Die Herstellung der neuen Dual-Cure-Pulverslurries aus den vorstehend beschriebenen Bestandteilen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern
30 erfolgt im wesentlichen wie in den Patentanmeldungen DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE-A-196 13 547, DE 196 18 657 A 1, DE 196 52 813 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE-A-198 14 471 A 1, DE 198 41 842 A 1 oder DE 198 41 408 A 1 im Detail beschrieben, nur dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch Pigmente und/oder Füllstoffe (D) mitverarbeitet werden können.
35

In einer ersten bevorzugten Variante der Herstellung wird von einem pigmentierten Pulverlack ausgegangen, der wie in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG „Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen“, Januar 2000, durch
40 Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders oder Schneckenkneters, und Vermahlen hergestellt wird. Nach Herstellung der Pulverlacke

- 5 werden diese durch weiteres Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

Aus dem Pulverlack kann anschließend durch Nassvermahlung oder durch Einröhren von trocken vermahlemem Pulverlack die wässrige Pulverlack-Dispersion hergestellt
10 werden. Besonders bevorzugt wird die Nassvermahlung. Anschließend wird die neue Dual-Cure-Pulverslurry vor ihrer Verwendung filtriert.

Erfnungsgemäß ist es von Vorteil, die neuen Dual-Cure-Pulverslurries mit Hilfe des in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 15, Seite 37 bis 65, oder
15 der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1, Spalte 4, Zeile 22 bis 40, und Spalte 12, Zeile 38, bis Spalte 13, Zeile 23, beschriebenen Sekundärdispersionsverfahren herzustellen.

Die Partikel der Dual-Cure-Pulverslurries können im nassen Zustand noch mechanisch
20 zerkleinert werden, was als Nassvermahlung bezeichnet wird. Vorzugsweise werden hierbei Bedingungen angewandt, dass die Temperatur des Mahlguts 70, bevorzugt 60 und insbesondere 50°C nicht überschreitet. Vorzugsweise beträgt der spezifische Energieeintrag während des Mahlprozesses 10 bis 1.000, bevorzugt 15 bis 750 und insbesondere 20 bis 500 Wh/g.
25

Für die Nassvermahlung können die unterschiedlichsten Vorrichtungen angewandt werden, die hohe oder niedrige Scherfelder erzeugen.

Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die niedrige Scherfelder erzeugen, sind übliche
30 und bekannte Rührkessel, Spalthomogenisatoren, Microfluidizer oder Dissolver.

Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, sind übliche und bekannte Rührwerksmühlen oder Inline-Dissolver.

35 Besonders bevorzugt werden die Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, angewandt. Von diesen sind die Rührwerksmühlen erfungsgemäß besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Generell wird bei der Nassvermahlung die neue Dual-Cure-Pulverslurry mit Hilfe
40 geeigneter Vorrichtungen, wie Pumpen, den vorstehend beschriebenen Vorrichtungen

- 5 zugeführt und im Kreis hierüber gefahren, bis die gewünschte Teilchengröße erreicht ist.

Aus energetischen Gründen ist es insbesondere von Vorteil, wenn die zu vermahlende neue Dual-Cure-Pulverslurry nur einen Teil, vorzugsweise 5 bis 90, bevorzugt 10 bis 10 80 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% der in ihr enthaltenen, vorstehend beschriebenen Verdicker (D) enthält. Sofern diese Variante des bevorzugten Verfahrens angewandt wird, ist die restliche Menge an Verdicker (D) nach der Nassvermahlung zuzusetzen.

- 15 Vorzugsweise wird die Herstellung der neuen Dual-Cure-Pulverslurries unter Ausschluss von aktinischer Strahlung durchgeführt, um eine vorzeitige Vernetzung oder anderweitige Schädigung der neuen Dual-Cure-Pulverslurries zu vermeiden.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries eignen sich hervorragend als Dual-Cure-
20 Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen oder zu deren Herstellung

Die neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden oder fluoreszierenden Beschichtungen, wie
25 Füllerlackierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen oder Kombinationseffektschichten, oder von ein- oder mehrschichtigen Klarlackierungen geeignet.

Die neuen Dual-Cure-Klebstoffe sind hervorragend für die Herstellung von Klebschichten, und die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Dichtungsmassen sind
30 hervorragend für die Herstellung von Dichtungen geeignet.

Ganz besondere Vorteile resultieren bei der Verwendung der neuen Dual-Cure-
Beschichtungsstoffe als Klarlacke für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen
35 Klarlackierungen. Insbesondere werden die neuen Dual-Cure-Klarlacke zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen nach dem nass-in-nass Verfahren verwendet, bei dem ein Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf die Oberfläche eines Substrats appliziert wird, wonach man die resultierende Basislackschicht, ohne sie auszuhärten, trocknet und mit einer Klarlackschicht
40 überschichtet. Anschließend werden die beiden Schichten gemeinsam gehärtet.

5 Methodisch weist die Applikation der neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und Dichtungsmassen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffen Spritzapplikationsmethoden
10 angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air- Heißspritzen. Vorzugsweise erfolgt die Applikation unter Ausschluß von Tageslicht, um eine vorzeitige Vernetzung der neuen Dual-Cure-Pulverslurries zu verhindern.

15 Als Substrate kommen all die in Betracht, deren Oberfläche durch die gemeinsame Anwendung von aktinischer Strahlung und Hitze bei der Härtung der hierauf befindlichen Dual-Cure-Schichten nicht geschädigt wird. Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden,
20 Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

Demnach sind die neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen nicht nur für Anwendungen auf den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung und Kraftfahrzeugreparatlackierungen hervorragend geeignet, sondern kommen auch für die Beschichtung, das Verkleben und das Abdichten von Bauwerken im Innen- und Außenbereich und von Türen, Fenstern und Möbeln, für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und
30 die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie für die Lackierung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung, das Verkleben oder das Abdichten praktisch aller Teile und Gegenstände für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, wie
35 Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen, oder elektrotechnische Bauteile, wie Motorwicklungen oder Transformatorkwicklungen (elektrische Wickelgüter).

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die
40 in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische als auch kathodische Elektrotauchlacke, insbesondere

- 5 aber kathodische Elektrotauchlacke, in Betracht. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.
- 10 Auch die thermische Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-Pulverslurries weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten thermischen Methoden, wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.
- 15 Für die Härtung mit aktinischer Strahlung kommen Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen in Betracht. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen
- 20 Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31, bis Spalte 12, Zeile 22, beschrieben. Vorzugsweise wird eine UV-Durchlaufanlage der Firma IST verwendet.

Die resultierenden Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Licht-, Chemikalien-, Wasser- und Witterungsbeständigkeit auf. Insbesondere sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Außerdem sind sie hart, flexibel und kratzfest. Sie weisen eine hervorragende Zwischenschichthaftung zwischen Basislackierung und Klarlackierung und eine gute bis sehr gute Haftung zu Kraftfahrzeug-Serienreparaturlackierungen auf. Bekanntermaßen werden bei der Kraftfahrzeug-Serienreparaturlackierung die fertig lackierten Karosserien noch einmal insgesamt mit den Originalserienlackierungen (OEM) überlackiert.

Die Klebschichten verbinden die unterschiedlichsten Substrate auf Dauer haftfest miteinander und haben eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturenschwankungen.

Desgleichen dichten die Dichtungen die Substrate auf Dauer ab, wobei sie eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen sogar i. V. m. der Einwirkung aggressiver Chemikalien aufweisen.

5

Es ist aber ein ganz wesentlicher Vorteil der neuen Dual-Cure-Pulverslurries und der neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen, dass sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, wie Karosserien, Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch ohne optimale, 10 insbesondere vollständige, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern, deren anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die in den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auch nicht 15 mehr leicht durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt.

Demzufolge weisen die auf den vorstehend aufgeführten technologischen Gebieten üblicherweise angewandten grundierten oder ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer neuen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer neuen 20 Klebschicht verklebt und/oder mit mindestens einer neuen Dichtung abgedichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchs dauer auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

25 Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines hydrophilen Bestandteils (C)

30

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Heizung, Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitung und Rückflusskühler, wurden 420,4 Gewichtsteile Desmodur ® N 3300 (isocyanurathaltiges Polyisocyanat von Hexamethylendiisocyanat; Isocyanatgehalt nach DIN EN ISO 11909: 21,%; Viskosität nach DIN EN ISO 3219/A.3 bei 23 °C: 3.090 35 mPas; Bayer AG), 190 Gewichtsteile Methylethyleketon, 0,8 Gewichtsteile 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, und 0,003 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat vorgelegte und unter Röhren auf 60 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden portionsweise 105,7 Gewichtsteile 3,5-Dimethylpyrazol innerhalb von 45 Minuten zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurden bei 60 °C 21,7 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure 40 zugefügt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde weiter bei 60 °C gerührt, bis der Isocyanatgehalt bei 4,3 Gew.-% lag (14 Stunden). Anschließend wurden unter Einleiten

5 von Luft (1 l/h) 212,2 Gewichtsteile Pentaerythritriacrylat während 3 Stunden zudosiert. Weitere 0,003 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat wurden hinzu gegeben. Nach weiteren 12 Stunden bei 60 °C betrug der Isocyanatgehalt des Reaktionsgemischs 2,5 Gew.-%. Es wurden weitere 218 Gewichtsteile Pentaerythritriacrylat zudosiert. Nach weiteren 3 Stunden betrug der Isocyanatgehalt
10 0,1 Gew.-%. Die resultierende Lösung des hydrophilen Bestandteils (C) wurde mit weiterem Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 74,2 Gew.-% eingestellt. Die Viskosität betrug bei 23 °C 1.760 mPas.

Herstellbeispiel 2

15

Die Herstellung eines Bestandteils (C)

Analog zu Herstellbeispiel 1 wurden 415,3 Gewichtsteile Desmodur ® N 3300, 190 Gewichtsteile Methylethylketon, 0,8 Gewichtsteile 2,6-Di-tert.- butyl -4-methylphenol
20 und 0,003 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat vorgelegt und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden portionsweise 135 Gewichtsteile 3,5-Dimethylpyrazol während 45 Minuten zugegeben. Es wurde weiter bei 60 °C gerührt bis der Isocyanatgehalt des Reaktionsgemischs bei 4 Gew.-% lag (2,5 Stunden). Anschließend wurden unter Einleiten von Luft (1 l/h) 209,7 Gewichtsteile
25 Pentaerythritriacrylat während einer Stunde zudosiert. Nach weiteren 9 Stunden bei 60 °C betrug der Isocyanatgehalt des Reaktionsgemischs 2,4 Gew.-%. Es wurden weitere 0,003 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat und weitere 244 Gewichtsteile Pentaerythritriacrylat zudosiert. Nach weiteren 16 Stunden lag der Isocyanatgehalt des Reaktionsgemischs bei 0,8 Gew.-%. Abschließend wurden 20 Gewichtsteile 3,5-
30 Dimethylpyrazol zugegeben. Nach weiteren 3 Stunden betrug der Isocyanatgehalt 0,1 Gew.-%. Die resultierende Lösung des Bestandteils (C) wies einen Festkörpergehalt von 61,7 Gew.-% auf. Die Viskosität lag bei 23 °C bei 4.330 mPas.

Herstellbeispiel 3

35

Die Herstellung eines blockierten Polyisocyanats (B)

In einem geeigneten Laborreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoffeinleitungsrohr, wurden 1.068 Gewichtsteile Desmodur ® N
40 3300 und 380 Gewichtsteile Methylethylketon vorgelegt und langsam auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurden insgesamt 532 Gewichtsteile 2,5-Dimethylpyrazol portionsweise

5 derart hinzu gegeben, dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht höher als 80 °C stieg. Die Reaktionsmischung wurde so lange bei 80 °C gehalten, bis kein freies Isocyanat mehr nachweisbar war, und anschließend abgekühlt. Die resultierende Lösung des blockierten Polyisocyanats (B) wies einen Festkörpergehalt von 80 Gew.-% auf.

10

Beispiele 1 und 2

Die Herstellung der neuen Dual-Cure-Pulverslurries 1 und 2

15 In einem geeigneten Rührgefäß aus Glas, ausgerüstet mit einem Schnellrührer, wurden 173,61 Gewichtsteile der Lösung eines Methacrylatcopolymerisats (A) (Festkörpergehalt: 57,6 Gew.-% in Methylmethyleketon; Säurezahl: 32,4 mg KOH/g Festharz; Hydroxylzahl: 150 mg KOH/g Festharz; OH-Äquivalentgewicht: 374 g/Mol; Glasübergangstemperatur: 12,7 °C), 80,55 Gewichtsteile der Lösung des blockierten
20 Polyisocyanats (B) des Herstellbeispiels 3, 2,85 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und für Beispiel 1 62,5 Gewichtsteile des Bestandteils (C) des Herstellbeispiels 1 und für Beispiel 2 62,5 Gewichtsteile des Bestandteils (C) des Herstellbeispiels 2 eingewogen und intensiv miteinander vermischt. Zu der resultierenden Mischung wurden 2 Gewichtsteile einer Photoinitiatormischung, bestehend aus Irgacure ® 184
25 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals) und Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF AG) im Gewichtsverhältnis von 5 : 1, 1,63 Gewichtsteile eines handelsüblichen UV-Absorbers (Tinuvin ® 400) und 1,63 Gewichtsteile eines handelsüblichen reversiblen Radikalfängers (HALS; Tinuvin ® 123) hinzu gegeben und ebenfalls gut vermischt.

30

Zu dieser organischen Phase wurde deionisiertes Wasser in einer Menge, entsprechend einem gewünschten Festkörpergehalt der Dual-Cure-Pulverslurries 1 und 2 von 36 bis 37 Gew.-%, langsam unter Rühren zugegeben. Nach der vollständigen Zugabe des Wassers wurden die resultierende Dispersionen über 1 µm

35 Cuno ®-Druckfilter filtriert. Das Methylmethyleketon wurde anschließend unter Vakuum bei maximal 35 °C abdestilliert.

Die Dual-Cure-Pulverslurries 1 und 2 wurde durch Zugabe von 0,31 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Verlaufmittels (Baysilone ® AI 3468 der Firma Bayer AG) sowie

40 6,1 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Verdickers (Acrysol ® RM-8W der Firma

5 Rohm & Haas) komplettiert. Abschließend wurden sie über 1 µm Cuno ®-Druckfilter filtriert.

Die Dual-Cure-Pulverslurries 1 und 2 wiesen einen Festkörpergehalt von 36,2 Gew.-% auf und waren lagerstabil und leicht zu applizieren.

10

Beispiele 3 und 4

Die Herstellung von farbgebenden Mehrschichtlackierungen mit Hilfe der Dual-Cure-Pulverslurries 1 und 2

15

Bei Beispiel 3 wurde die Dual-Cure-Pulverslurry des Beispiels 1 verwendet. Bei Beispiel 4 wurde die Dual-Cure-Pulverslurry des Beispiels 2 verwendet

20 Die Dual-Cure-Pulverslurries der Beispiele 1 und 2 wurden pneumatisch mit einer Fließbecherpistole auf Stahlbleche appliziert, die mit einem schwarzen Wasserbasislack vorlackiert waren. Die Nassschichtdicke der applizierten Schichten wurde so gewählt, dass die gehärteten Klarlackierungen eine Trockenschichtdicke von 30 µm aufwiesen. Nach einer Abluftzeit von 5 Minuten bei 23 °C wurden die applizierten Schichten unter Dual-Cure-Bedingungen gehärtet.

25

Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Binder und der Firma Heraeus verwendet. Der angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Umluft.

Die Strahlenhärtung wurde mit einer UV-Durchlaufanlage der Firma IST durchgeführt.

30 Die Bestrahlung erfolgte unter atmosphärischer Luft. Die Strahlungsdosis wurde mit einem handelsüblichen Dosimeter unmittelbar vor der Härtung ermittelt und gegebenenfalls durch die Veränderung der Bandgeschwindigkeit variiert. Die Strahlungsquelle war eine Quecksilbermitteldruckdampflampe.

35 Bei der Dual-Cure-Härtung wurden die folgenden Bedingungen angewandt:

- Trocknung: 10 Minuten bei Raumtemperatur, 5 Minuten bei 60 °C, 15 Minuten bei 150 °C; UV-Härtung: Dosis 1,5 J/cm²; thermische Härtung: 15 Minuten bei 150 °C.

40

- 5 Die Tabelle gibt einen Überblick über die durchgeführten Tests und die dabei erhaltenen Ergebnisse. Sie untermauern, dass die neuen Klarlackierungen der Beispiele 3 und 4 sehr gutes und ausgewogenes Eigenschaftsprofil aufwiesen.

5 Tabelle: Anwendungstechnische Eigenschaften der Klarlackierungen der Beispiele 3 und 4

	Test	Ergebnisse Beispiele:	
		3	4
10	Verlauf (visuell)	in Ordnung	in Ordnung
	Krater (visuell)	keine	keine
15	Kocher (visuell)	keine	keine
	Glanz 20 °(Einheiten)	85	87
	Haze (Einheiten)	9	5
20	<u>Verlauf (laseroptisch):</u>		
	Long wave	9,6	8,5
	Short wave	32,3	32,3
	MB-Kratzprobe (Kennwert)	1,5	1,5
25	<u>Amtec:</u>		
	Anfangsglanz 20 °	85	86
	Glanz 20 ° ohne Reinigung	31	30
	Glanz 20 ° mit Reinigung	47	53
30	Glanz 20 ° nach Reflow (zwei Stunden/80 °C):		
	ohne Reinigung	37	36
	mit Reinigung	54	61
35	<u>DaimlerChrysler-Gradientenofen</u> <u>(Schädigung ab °C):</u>		
	Schwefelsäure	40	41
	Wasser	60	65
40	DB Teer, 24 Stunden bei Raumtemperatur: Oberflächenver-		

40

5	änderung nach 24 Stunden	0	0
---	--------------------------	---	---

DB Benzin, 10 Minuten bei Raumtemperatur Oberflächenveränderung nach 24 Stunden	1	0
---	---	---

10

Steinschlagbeständigkeit:

Kugelschuss:

Abplatzung (mm ²)/Rostgrad	2/1	2/1
--	-----	-----

Steinschlag VDA DB, 2 bar:

15	Abplatzung (mm ²)/Rostgrad	1,5/0,5	1,5/0,5
----	--	---------	---------

Haftung:

Klebebandabriß (Kennwert)	0	0
---------------------------	---	---

Gitterschnitt (2 mm) (Kennwert)	GT1	GT1
---------------------------------	-----	-----

20

Schwitzwasserkonstantklima(240 Stunden):

Blasengrad (Menge)	0	1
--------------------	---	---

Blasengrad (Größe)	0	1
--------------------	---	---

25

Gitterschnitt 2 mm:

eine Stunde nach

Belastung (Kennwert)	GT1	GT1
----------------------	-----	-----

24 Stunden nach

Belastung (Kennwert)	GT1	GT1
----------------------	-----	-----

30

35

5 Patentansprüche

1. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurries, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, enthaltend
 - 10 (A) mindestens ein Bindemittel, das frei ist von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, enthaltend mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymersat mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer Ionen bildenden Gruppe im Molekül,
 - 15 (B) mindestens ein blockiertes und/oder teilblockiertes Polyisocyanat,
 - (C) mindestens einen olefinisch ungesättigten Bestandteil, der frei ist von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und im statistischen Mittel mindestens eine mit Pyrazol oder mindestens einem substituierten Pyrazol blockierte Isocyanatgruppe und mindestens zwei mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül enthält, herstellbar durch die Umsetzung mindestens eines 20 Polyisocyanats mit Pyrazol und/oder mindestens einem substituierten Pyrazol sowie mit mindestens einer Verbindung, enthaltend eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens zwei mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.
- 25 30 2. Pulverslurries nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel (A) eine Glasübergangstemperatur von + 5 bis + 25 °C hat.
- 35 3. Pulverslurries nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl-, Thiol- sowie primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt sind.
- 40 4. Pulverslurries nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven Gruppen Hydroxylgruppen sind.

- 5 5. Pulverslurries nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
dass das substituierte Pyrazol ein Dialkylpyrazol ist.
- 10 6. Pulverslurries nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das
Dialkylpyrazol 3,5-Dimethylpyrazol ist.
- 15 7. Pulverslurries nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
dass die Bestandteile (C) hydrophile Gruppen enthalten.
- 20 8. Pulverslurries nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
dass die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in (Meth)Acryloyl-,
Ethacryloyl-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinyllester-, Ethenylarylen-,
Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl-
oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-,
Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-,
Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder
Butenylestergruppen vorliegen.
- 25 9. Pulverslurries nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoff-
Kohlenstoff-Doppelbindungen in (Meth)Acryloylgruppen vorliegen.
10. Verwendung der Pulverslurries gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.
- 30 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die
Beschichtungsstoffe als Klarlacke und/oder als farb- und/oder effektgebende
Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Klarlackierungen, ein- und
mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen,
magnetisch abschirmenden und/oder fluoreszierenden Beschichtungen und
Kombinationseffektschichten verwendet werden.
- 35 12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen auf den Gebieten der
Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der
Beschichtung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Lackierung von
40 Möbeln, Fenstern oder Türen und der industriellen Lackierung, inklusive Coil
Coating, Container Coating, der Imprägnierung oder Beschichtung

5 elektrotechnischer Bauteile und der Beschichtung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, verwendet werden.

10 13. Verfahren zur Herstellung der thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverslurries gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit Hilfe eines Sekundärdispersionsverfahrens, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

- 15 (I) Emulgierung einer organischen Lösung, enthaltend die Bestandteile (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D), wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert,
- (II) Entfernen des organischen Lösemittels oder der organischen Lösemittel und
- 20 (III) teilweisen oder völligen Ersatz des entfernten Lösemittelvolumens durch Wasser, wodurch die Pulverslurry resultiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/81 C08G18/67 C08G18/62 C08G18/80 C09D175/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 43 414 A (BASF COATINGS AG) 27 March 2003 (2003-03-27) Beispiel 1 in Tabelle 2 -----	1-13
X	WO 02/079334 A (WILKE GUIDO ; BASF COATINGS AG (DE); ROECKRATH ULRIKE (DE)) 10 October 2002 (2002-10-10) example 1 -----	1-13
X	DE 100 41 635 A (BASF COATINGS AG) 28 March 2002 (2002-03-28) cited in the application example 1 -----	1-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 2005

Date of mailing of the International search report

28/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052813

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10143414	A 27-03-2003	DE WO	10143414 A1 03022937 A1	27-03-2003 20-03-2003
WO 02079334	A 10-10-2002	DE CA WO EP JP US	10115505 A1 2438588 A1 02079334 A1 1373422 A1 2004532308 T 2004052966 A1	10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 02-01-2004 21-10-2004 18-03-2004
DE 10041635	A 28-03-2002	DE AU BR WO EP US	10041635 A1 8982501 A 0113430 A 0216462 A1 1311580 A1 2004014881 A1	28-03-2002 04-03-2002 15-07-2003 28-02-2002 21-05-2003 22-01-2004

INTERNATIONALER RECHERCHEBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/052813

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 7 C08G18/81 C08G18/67 C08G18/62 C08G18/80 C09D175/16
--	--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHERIEDE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 43 414 A (BASF COATINGS AG) 27. März 2003 (2003-03-27) Beispiel 1 in Tabelle 2 -----	1-13
X	WO 02/079334 A (WILKE GUIDO ; BASF COATINGS AG (DE); ROECKRATH ULRIKE (DE)) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) Beispiel 1 -----	1-13
X	DE 100 41 635 A (BASF COATINGS AG) 28. März 2002 (2002-03-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 -----	1-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
18. Januar 2005	28/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052813

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10143414	A	27-03-2003	DE WO	10143414 A1 03022937 A1		27-03-2003 20-03-2003
WO 02079334	A	10-10-2002	DE CA WO EP JP US	10115505 A1 2438588 A1 02079334 A1 1373422 A1 2004532308 T 2004052966 A1		10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 02-01-2004 21-10-2004 18-03-2004
DE 10041635	A	28-03-2002	DE AU BR WO EP US	10041635 A1 8982501 A 0113430 A 0216462 A1 1311580 A1 2004014881 A1		28-03-2002 04-03-2002 15-07-2003 28-02-2002 21-05-2003 22-01-2004